ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 7 **Η καταστατική εξίσωση van der Waals**

Στην ενότητα αυτή, εντοπίζουμε τη σύνδεση μεταξύ της εξίσωσης van der Waals και των παραμέτρων που ορίζουν τη ρηχή, σκληρού πυρήνα δυναμική ενέργεια που φαίνεται στο Σχήμα 1. Υποθέτουμε ότι το δυναμικό είναι ισότροπο και ότι τα N μόρια είναι περιορισμένα σε ένα σφαιρικό δοχείο ακτίνας R_3. Η ελκτική περιοχή είναι ρηχή υπό την έννοια ότι $\beta\varepsilon \ll 1$.

Πρέπει να καταστρωθούν τέσσερις βασικές εξισώσεις:

Η κανονική συνάρτηση επιμερισμού:

$$Q = \frac{\mathcal{Z}}{\Lambda^{3N}}, \quad \Lambda = \frac{h}{(2\pi m/\beta)^{1/2}} \tag{1}$$

Το ολοκλήρωμα διάταξης:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta E_p} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N \tag{2}$$

Η ενέργεια Helmholtz:

$$A = -kT \ln Q \tag{3}$$

Η στατιστική πίεση:

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{4}$$

Βήμα 1 *Αναγνωρίζουμε τις παραμέτρους van der Waals*

Ο πρώτος συνδυασμός που πρέπει να σημειώσουμε (με $\beta = 1/kT$, και αναγνωρίζοντας ότι το Λ είναι ανεξάρτητο του όγκου) είναι ο

$$p = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_T \tag{5}$$

Στη συνέχεια συγκρίνουμε το αποτέλεσμα της εξ. 5 με την εξίσωση van der Waals

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \tag{6}$$

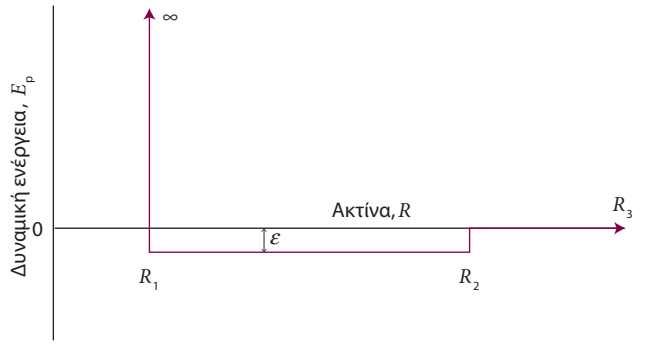
Ωστόσο, ο υπολογισμός θα περιοριστεί στις ανά ζεύγη αλληλεπιδράσεις, που συνεπάγεται ότι όταν η εξ. 6 εκφραστεί ως καταστατική εξίσωση virial, η σύγκριση θα πρέπει να γίνει με τον δεύτερο συντελεστή virial (B) στην

$$p = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nB}{V} + \cdots\right\}$$

επειδή εκείνος ο συντελεστής προκύπτει από ανά ζεύγη αλληλεπιδράσεις. Όταν η εξ. 6 αναπτυχθεί γίνεται

$$p = \frac{nRT}{V(1 - nb/V)} - a\frac{n^2}{V^2} = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots\right\} - a\frac{n^2}{V^2}$$

$$= \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots - a\frac{n}{RTV}\right\} = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{n}{V} + \cdots\right\}$$



Σχήμα 1 Μια ρηχή, σκληρού πυρήνα συνάρτηση δυναμικής ενέργειας.

που συνεπάγεται ότι

$$B = b - \frac{a}{RT} \tag{7}$$

Βήμα 2 *Απλουστεύουμε το ολοκλήρωμα διάταξης για ασθενείς ανά ζεύγη αλληλεπιδράσεις*

Θεωρούμε τώρα το ολοκλήρωμα διάταξης, με

$$E_p = \sum_{i=2}^{N} E_{1,i} \tag{8}$$

για τη δυναμική ενέργεια του σωματιδίου 1.

Το ότι η δυναμική ενέργεια είναι θετικά άπειρη για $r_{12} < R_1$ συνεπάγεται ότι όλες οι ολοκληρώσεις ως προς τον όγκο πρέπει να γίνονται εκτός εκείνης της περιοχής: ο περιορισμός αυτός θα σημαίνεται με έναν τόνο στο σύμβολο του ολοκληρώματος. Στη συνέχεια σημειώνουμε ότι

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{N!} \times \frac{1}{V^N}\int' e^{-\beta E_p} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N$$

και συνεπώς ότι

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \overbrace{\frac{V^N}{N!}}^{\mathcal{Z}^\circ} + \ln \frac{1}{V^N}\int' e^{-\beta E_p} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N$$

$$= \ln \mathcal{Z}^\circ + \ln \frac{1}{V^N}\int' e^{-\beta E_p} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_N$$

Βήμα 3 *Αναλύουμε την «τέλεια» συνεισφορά*

Ο «τέλειος όρος» ($\mathcal{Z}^\circ$) αποκαλείται έτσι διότι οδηγεί στον νόμο των τέλειων αερίων:

$$p^\circ = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}^\circ}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}^\circ}\left(\frac{\partial \mathcal{Z}^\circ}{\partial V}\right)_T$$

$$= \frac{1}{\beta(V^N/N!)}\frac{NV^{N-1}}{N!} = \frac{N}{\beta V} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Βήμα 4 *Υπολογίζουμε τη συνεισφορά του ολοκληρώματος αλληλεπίδρασης*

Θεωρούμε τώρα τη δεύτερη συνεισφορά στο ολοκλήρωμα διάταξης:

$$\ln \mathcal{Z}' = \ln \frac{1}{V^N} \int' \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{p}}} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \cdots \mathrm{d}\tau_N$$

$$= \ln \frac{1}{V^N} \int' \mathrm{e}^{-\beta(E_{12}+E_{13}+\cdots E_{1N})} \mathrm{d}\tau_1 \mathrm{d}\tau_2 \cdots \mathrm{d}\tau_N$$

$$= \ln \frac{1}{V^N} \int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{13}} \mathrm{d}\tau_2 \cdots \int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{1N}} \mathrm{d}\tau_N$$

$$= \ln \frac{1}{V^N} \left(\int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \right)^{N-1} \approx \ln \frac{1}{V^N} \left(\int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \right)^{N}$$

$$= N \ln \frac{1}{V} \int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{12}} \mathrm{d}\tau_1$$

Βήμα 5 *Υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα*

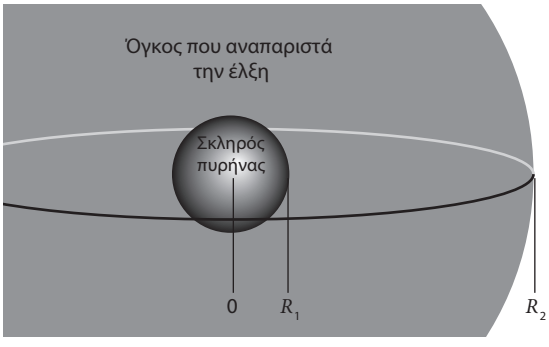
Έχουμε κατά νου ότι η ολοκλήρωση αποκλείει τις περιοχές που καταλαμβάνονται από τον σκληρό πυρήνα κάθε μορίου. Αν κάθε μόριο ακτίνας $\frac{1}{2}R_1$ καταλαμβάνει όγκο $v_{\text{μορίου}}$, ο όγκος που αποκλείεται από καθένα είναι $\frac{1}{2}(4\pi/3)R_1^3 = 4v_{\text{μορίου}}$. Υπό την προϋπόθεση ότι εκείνη η περιοχή αποκλείεται και η ελκτική αλληλεπίδραση είναι ασθενής (και ίση με $-\varepsilon$ έως το $r_{12} = R_2$, και μηδέν από εκεί και μετά),

$$\int' \mathrm{e}^{-N\beta E_{12}} \mathrm{d}\tau_1 = \int' (1 - N\beta \overbrace{E_{12}}^{-\varepsilon}) \overbrace{\mathrm{d}\tau_1}^{4\pi r^2 \mathrm{d}r}$$

$$= \overbrace{V - 4Nv_{\text{mol}}}^{\text{από το 1}} + \overbrace{\frac{4\pi}{3} N\beta\varepsilon (R_2^3 - R_1^3)}^{\text{από το } -N\beta E_{12}}$$

$$= V - 4Nv_{\text{mol}} + N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}}$$

όπου $v_{\text{περιοχ.}}$ είναι ο όγκος που καλύπτει η ελκτική ζώνη της δυναμικής ενέργειας (Σχ. 2).



Σχήμα 2 Μια αναπαράσταση του όγκου που καλύπτει η ελκτική ζώνη της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας που φαίνεται στο Σχήμα 1.

Βήμα 6 *Υπολογίζουμε τη «μη τέλεια» συνεισφορά στην πίεση*

Στο σημείο αυτό

$$\ln \mathcal{Z}' = N \ln \left(1 - \frac{4Nv_{\text{mol}} - N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}}}{V} \right)$$

Υπό την προϋπόθεση ότι $(4Nv_{\text{mol}} - N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})/V << 1$,

$$\ln \mathcal{Z}' = -\frac{N}{V}(4Nv_{\text{mol}} - N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})$$

και η συνεισφορά στην πίεση είναι

$$p' = \frac{N}{\beta V^2}(4Nv_{\text{mol}} - N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})$$

Βήμα 7 *Αναγνωρίζουμε τον δεύτερο συντελεστή virial*

Η ολική πίεση, $p = p^\circ + p'$, είναι

$$p = \frac{N}{\beta V} + \frac{N}{\beta V^2}(4Nv_{\text{mol}} - N\beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})$$

$$= \frac{N}{\beta V}\left\{1 + (4v_{\text{mol}} - \beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})\frac{N}{V}\right\}$$

$$= \frac{nN_{\text{A}}}{\beta V}\left\{1 + (4v_{\text{mol}} - \beta\varepsilon v_{\text{περιοχ.}})\frac{nN_{\text{A}}}{V}\right\}$$

και επομένως

$$p = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \left(4N_{\text{A}}v_{\text{mol}} - \frac{\varepsilon N_{\text{A}} v_{\text{περιοχ.}}}{RT}\right)\frac{n}{V}\right\}$$

Έπεται ότι

$$b = 4N_{\text{A}}v_{\text{mol}} \quad a = N_{\text{A}}\varepsilon v_{\text{περιοχ.}}$$

Από τη θερμοδυναμική καταστατική εξίσωση

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

με $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ και

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\left\{1 + \frac{4N_{\text{A}}v_{\text{mol}}n}{V}\right\}$$

έπεται ότι

$$\pi_T = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{4N_{\text{A}}v_{\text{mol}}n}{V}\right\} - \frac{nRT}{V}\left\{1 + \left(4N_{\text{A}}v_{\text{mol}} - \frac{\varepsilon N_{\text{A}} v_{\text{περιοχ.}}}{RT}\right)\frac{n}{V}\right\}$$

$$= \frac{n^2\varepsilon RTN_{\text{A}}v_{\text{περιοχ.}}}{RTV^2} = \frac{n^2\varepsilon N_{\text{A}}v_{\text{περιοχ.}}}{V^2} = \frac{n^2 a}{V^2}$$

όπως αναφέρουμε στο βιβλίο.